



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 472 853 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 91110730.8

51 Int. Cl.⁵: **B01J 37/34, B01J 23/96,
B01J 23/46**

22 Anmeldetag: 28.06.91

30 Priorität: 30.08.90 DE 4027419

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.03.92 Patentblatt 92/10

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

71 Anmelder: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT**
Patentabteilung / PB 15 - Postfach 13 20
W-4370 Marl 1(DE)

72 Erfinder: Wachholz, Gerhard, Dr.
Lipper Weg 193
W-4370 Marl(DE)
Erfinder: Thelen, Gerhard, Dr.
Sepp-Herberger-Strasse 62
W-4405 Nottuln(DE)
Erfinder: Voges, Heinz-Werner, Dr.
Im Gorden 45
W-4270 Dorsten(DE)

54 Verfahren zur Reaktivierung von deaktivierten Hydrierkatalysatoren.

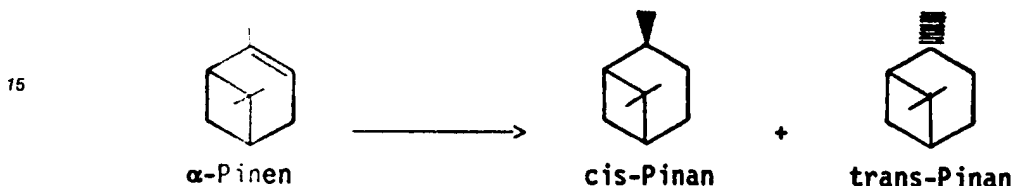
57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regenerierung von deaktivierten Hydrierkatalysatoren, die als aktive Komponente Ruthenium auf einem Aluminiumoxid-Träger enthalten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Katalysatoren einer Behandlung mit Ultraschall unterzogen werden.

Best Available Copy

EP 0 472 853 A1

Die Erfindung betrifft die Reaktivierung von in ihrer Wirkung geschwächten oder unwirksam gewordenen Hydrierkatalysatoren, die als Metall Ruthenium, das auf Aluminiumoxid als Trägermaterial aufgebracht ist, enthalten, durch eine Behandlung mit Ultraschall.

Es ist bekannt, daß Ruthenium, das auf Aluminiumoxid aufgebracht ist, als Katalysator für die Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie auch von aliphatischen Aldehyden und Ketonen geeignet ist. Wie in dem Kompendium Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 4/1c, S. 20 beschrieben wird, haben die an $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ erhaltenen Hydrierprodukte von an der Doppelbindung mehrfach substituierten ungesättigten Cycloolefinen bevorzugt die cis-Konfiguration, wenn die Hydrierung unter bestimmten Temperatur- und Druckbedingungen erfolgt. Beispielhaft wird hier die Hydrierung von α -Pinen zu cis-Pinan genannt.



20 Bekannt ist aber auch, daß die katalytische Aktivität von $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sich im praktisch-technischen Gebrauch, z. B. bei Anordnung im Festbett in einem kontinuierlich von olefinischer Verbindung und Wasserstoff durchströmten Hydrierreaktor, relativ schnell vermindert, was bis zum völligen Verlust der Aktivität führen kann. Die Aktivitätsverminderung findet auch statt, wenn sogenannte Katalysatorgifte - das sind im allgemeinen Verbindungen, die Heteroatome mit freien Elektronenpaaren wie Cl, Br, J, S, Se, Te, N, P, Sb, As enthalten und als Verunreinigungen in dem zu hydrierenden Substrat, in eventuell mitverwendetem Lösemittel oder Trägergasen oder im gasförmigen Wasserstoff in Spuren zugegen sein können - völlig ferngehalten werden.

Herkömmliche Maßnahmen, dem Nachlassen der Hydrieraktivität der $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren entgegenzuwirken, bestehen darin Temperatur und Druck zu erhöhen und die pro Zeiteinheit über das Katalysatorfestbett geleitete Menge an zu hydrierendem Substrat zu verringern. Jedoch haben diese Maßnahmen nur einen zeitlich begrenzten Erfolg, da der Aktivitätsverlust fortschreitet und zudem besonders bei mehrfach anzuhebender Temperatur die Selektivität des $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kontaktes zur Bildung von cis-Hydrierprodukten verlorengeht.

35 Die Verwendung von $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren zur selektiven Hydrierung ist nach dem Stand der Technik somit limitiert. $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren, die ihre Aktivität weitgehend oder völlig eingebüßt haben, sind nach äußerem Augenschein unverändert; Verbackungen von Katalysatorkörnern, die auf eine Belegung der Oberfläche mit hochmolekularen oder polymerisierten Nebenprodukten schließen lassen, sind nicht zu erkennen.

40 Methoden zur Reaktivierung von Hydrierkatalysatoren, die als aktiven Bestandteil Metalle der VIII. Gruppe des Periodensystems enthalten, sind beschrieben worden. Gemäß der US-PS 3 256 205 wird z. B. eine Behandlung mit Säurelösungen mit einem pH-Wert von 2 oder darunter vorgenommen. Auf $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren ist eine solche Säurebehandlung jedoch nicht anwendbar, weil α -Pinen im sauren Medium einer Wagner-Meerwein-Umlagerung unterliegt.

45 Es war daher Aufgabe der Erfindung, nach einem geeigneten Verfahren zur Reaktivierung deaktivierter $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kontakte zu suchen, das die bekannten Nachteile nicht besitzt.

Überraschend wurde nun gefunden, daß $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren durch Einwirkung von Ultraschallwellen leicht und vollständig regeneriert werden können, wodurch insbesondere die Fähigkeit zur stereospezifischen Hydrierung, Beispielweise von α -Pinen zu cis-Pinan, voll wiederhergestellt wird.

50 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Regenerierung von deaktivierten Hydrierkatalysatoren, die als aktive Komponente Ruthenium auf einem Aluminiumoxid-Träger enthalten, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Katalysatoren einer Behandlung mit Ultraschall unterzogen werden.

Die Anwendung von Ultraschall zur Katalysatorregenerierung wird in US-PS 4 086 184 beschrieben. Darin werden Hydrierkatalysatoren, die durch Belegung mit Verkokungsprodukten unwirksam geworden sind, zunächst mit Ultraschall behandelt und danach noch bei 930 ° bis 1 050 ° F der Einwirkung eines oxidierenden Gases unterworfen.

Ultraschall wurde auch zur Regenerierung von Katalysatoren, die zur Entfernung von NO_x aus Rauchgasen eingesetzt wurden, verwendet, wie in Khim. Tekhnol. (Kiev) 3, 17-19 (1985) [C.A. 103:146460]

und Khim. Promst (Moscow) 9, 549-50 (1985) [C.A. 103:182947] beschrieben, wobei Ultraschall in der Art wirkte, daß staubförmige Anteile des Substrats (Rauchgas), die sich auf dem Katalysator abgelagert hatten, entfernt werden. Da aktivitätsgeminderte oder unwirksam gewordene Ru/Al₂O₃-Katalysatoren keinerlei Anzeichen für eine Belegung mit Verunreinigungen oder höhermolekularen, nicht mehr löslichen Neben- oder Folgeprodukten des Substrats aufweisen, war die regenerierende Wirkung einer Behandlung mit Ultraschall unvorhersehbar und überraschend. Die Ursache dieser Wirkung ist möglicherweise darin zu sehen, daß Ultraschall die Strukturform (Kristallstruktur) des aktivitätsgeminderten oder unwirksam gewordenen Ru/Al₂O₃-Katalysators in der Weise verändert, daß die aktive Form wiederhergestellt wird.

Die praktische Ausführung der Ultraschallbehandlung gestaltet sich sehr einfach. Der Ru/Al₂O₃-Katalysator wird in einem geeigneten flüssigen Medium der Einwirkung von Ultraschall ausgesetzt. Geeignet sind alle Medien, die den Katalysator nicht chemisch verändern und keine Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche hinterlassen. Als flüssiges Medium wird vorzugsweise der zu hydrierende Kohlenwasserstoff oder sein Hydrierprodukt verwendet. Es ist dabei sehr vorteilhaft, daß eine Nachbehandlung zur Entfernung eines systemfremden Stoffes entfallen kann.

Die Ultraschallbehandlung kann periodisch außerhalb des Hydrierreaktors in einem Ultraschallbad erfolgen, sobald ein Nachlassen der Hydrieraktivität bemerkt wird. Wird die Ultraschallbehandlung außerhalb des Hydrierreaktors in dem zu hydrierenden Substrat oder seinem Hydrierprodukt vorgenommen, so ist anschließend keine besondere Nachbehandlung des regenerierten Ru/Al₂O₃-Katalysators erforderlich. Der Katalysator kann z. B. direkt dem Ultraschallbad entnommen und ohne Trocknung, Calciniierung oder dergleichen wieder in den Hydrierreaktor eingeführt werden.

Selbstverständlich ist auch eine an Ort und Stelle im Hydrierreaktor fest eingebaute Ultraschallquelle zur regenerativen Behandlung in Erwägung zu ziehen. Es ist dann eine Behandlung während der laufenden Hydrierung möglich. Kurze und periodisch zu wiederholende Ultraschallbehandlungen reichen dann aus, um eine Nachlassen der Hydrierleistung zu unterbinden.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, daß völlig desaktivierte Ru/Al₂O₃-Katalysatoren nach einem kostengünstigen Verfahren so regeneriert werden, daß sie in ihren Leistungen mit neuwertigen Kontakten vergleichbar sind.

Die Ultraschallquellen sollten eine Frequenz von 18 bis 500 KHz haben, im allgemeinen reichen die Bereiche um 20 KHz völlig aus. Die Schallintensität sollte zwischen 10 und 100 W/cm² liegen. Einsetzbar sind alle handelsüblichen Ultraschallquellen, so z. B. Ultraschallstäbe für die regenerative Behandlung im Hydrierreaktor und Ultraschallbäder für die Behandlung außerhalb des Reaktors.

Der Zeitraum, der für eine Reaktivierung des desaktivierten Katalysators benötigt wird, kann zwischen 10 Minuten und 10 Stunden liegen. Die Dauer hängt von der Stärke der Desaktivierung ab, doch reichen Ultraschallbehandlungen von ca. 60 min in den meisten Fällen aus. Generell nimmt die Dauer der Ultraschallbehandlung mit abnehmender Leistung der Ultraschallquelle zu.

Die Temperatur während der Ultraschallbehandlung muß so gewählt werden, daß das flüssige Medium eine hinreichend niedrige Viskosität hat. Bei fest eingebauter Ultraschallquelle entspricht die Temperatur der Hydriertemperatur. Zu hohe Viskositäten des flüssigen Mediums bewirken eine zu starke Abschwächung der Schallintensität.

Die folgenden Ausführungsbeispiele dienen stellvertretend zur weiteren Erläuterung des Verfahrens.

Beispiel 1

Handelsübliches α -Pinen wurde an einem Katalysator, der 1 % Ruthenium auf Aluminiumoxid enthält (Engelhard-Festbettkontakt TCH 2933) bei 300 bar und 50 °C hydriert. Die Belastung des Katalysators in dem kontinuierlich durchströmten Hydrierreaktor betrug 0,2-0,3 l α -Pinen pro 1 Katalysator und Stunde. Der Restgehalt an α -Pinen nach Austritt aus dem Hydrierreaktor lag bei < 0,1 % und die Selektivität, bezogen auf cis-Pinan bei 95-97 %. Nach 23 Tagen im kontinuierlichen Betrieb trat ein Anstieg des α -Pinen-Gehaltes auf, der innerhalb von 48 Stunden einen Wert von 30,4 % erreichte. Der dem Reaktor entnommene Kontakt wurde für 3 Stunden in einem Ultraschallbad behandelt (Lsgm.: α -Pinen) und feucht wieder eingesetzt. Nach einer kurzen Übergangsphase lag der α -Pinengehalt wieder bei < 0,1 %.

Beispiel 2

Analog zu Beispiel 1 wurde α -Pinen an einem Ru-Katalysator der Fa. Rhone-Poulenc (TC 402, 1 % Ru/Al₂O₃) bei 300 bar und 70 °C hydriert. Der α -Pinen-Restgehalt stieg von anfänglich < 0,1 % nach 17 Tagen bis auf 7,2 % an. Die Behandlung des in seiner Hydrierwirkung geschwächten Kontaktes erfolgte analog Beispiel 1. Danach wurde wieder ein α -Pinen-Restgehalt von < 0,1 % erreicht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Regenerierung von desaktivierten Hydrierkatalysatoren, die als aktive Komponente Ruthenium auf einem Aluminiumoxid-Träger enthalten,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Katalysatoren einer Behandlung mit Ultraschall unterzogen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Ultraschallbehandlung in einem flüssigen Medium erfolgt, das keine chemischen Veränderungen des Katalysators hervorruft.
3. Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß als flüssiges Medium das zu hydrierende Gut oder Hydrierprodukt verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Ultraschallbehandlung außerhalb des Hydrierreaktors in einem Ultraschallbad durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Ultraschallbehandlung im Hydrierreaktor mittels einer im Reaktor befindlichen Ultraschallquelle durchgeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Ultraschallquelle eine Sendefrequenz von 18-50 KHz und eine Leistung von 10-100 W/cm² hat.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 11 0730

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	
A	US-A-4 914 256 (P. RODEWALD) ---		B 01 J 37/34 B 01 J 23/96 B 01 J 23/46
A	GB-A-1 267 354 (SPERRY RAND) ---		
A	FR-A-2 400 368 (I.B.M.) ---		
A	US-A-4 572 439 (E. P. PITZER) ---		
A	EP-A-0 154 408 (NITTO CHEMICAL INDUSTRY CO.) -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			B 01 J
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 24 Oktober 91	Prüfer THION M.A.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.